

УДК 543:537.228.1:547.551

АНАЛИЗ ВИНОГРАДНОГО И ВИНОГРАДНО-ЯБЛОЧНОГО СОКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОАНАЛИЗАТОРА «СТАТИЧЕСКИЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

Т.А.Кучменко, Р.П.Лисицкая, О.С.Боброва, Н.Н.Акст
Воронежская государственная технологическая академия
394000, Воронеж, пр. Революции, 19
tak@vrn.vgta.ru

Поступила в редакцию 25 мая 2006 г.

Изучена сорбция паров ароматобразующих соединений виноградного и виноградно-яблочного сока на пленках – модификаторах электродов пьезокварцевого сенсора. В качестве модификаторов электродов применены традиционные газохроматографические сорбенты и специфические пленки различной природы. Оптимизированы условия анализа сока с применением газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос». В идентичных условиях проведено тестирование разработанным способом аромата различных образцов виноградного и виноградно-яблочного сока, нектара с целью экспрессной идентификации или установления фальсификации продуктов добавлением искусственного ароматизатора, разбавлением.

Ключевые слова: анализ, соки, фальсификация, «электронный нос», пьезосенсоры.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов: метод пьезокварцевого микровзвешивания, газоанализаторы типа «электронный нос», в частности разработка и практическое применение «статического пьезоэлектронного носа», пьезодатчиков для определения токсичных и опасных газов в воздухе и воде, контроль качества и безопасности пищевых продуктов, сырья, строительных материалов.

Автор 420 научных работ, в т.ч. 1 монографии, 3 учебных пособий, 40 изобретений, 60 статей в реферируемых изданиях.

Лисицкая Раиса Павловна – кандидат технических наук, доцент кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов: пьезокварцевое микровзвешивание паров легколетучих

органических соединений, сенсорометрический контроль качества и безопасности пищевых продуктов.

Автор 48 научных работ, в т.ч. практикума по аналитической химии (анализ пищевых продуктов), 8 изобретений, 26 статей в реферируемых изданиях.

Боброва Ольга Сергеевна – студентка 3 курса технологического факультета Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов – анализ пищевых продуктов с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания.

Автор 4 публикаций.

Акст Наталья Николаевна – студентка 3 курса технологического факультета Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов – анализ пищевых продуктов с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания.

Автор 4 публикаций.

Анализ структуры питания показывает, что в России в последние годы произошло существенное увеличение объемов потребления фруктовых напитков и соков [1]. По оценкам компании «Тетра Пак» в 2005 г. объем рынка соков и сокосодержащих напитков вырос на 48 % по сравнению с 2001 г. Соки и напитки, изготовленные из натуральных фруктов, ягод и овощей, являются

идеальным источником всех необходимых человеку витаминов и биологически активных компонентов, обладают пищевой и биологической ценностью.

Подделка фруктовых соков приносит изготовителям огромные прибыли, она почти столь же выгодна, как и фальсификация алкогольной продукции, и широко распространена не только в

России, но и во всем мире. Но с другой стороны, и производителей и потребителей пищевой продукции беспокоит ее возможная опасность для здоровья человека.

До настоящего времени подлинность и качество пищевых продуктов, в том числе напитков, определяли по набору показателей, важнейшими из которых являются органолептическая оценка аромата и вкуса, а также набор растворимых сухих веществ. Проблема оценки соответствия настолько сложна, что даже неполное восстановление органолептических показателей в процессе производства соков и нектаров может быть расценено как фальсификация. Аромат является основным критерием при выборе товара потребителем, особенно это важно учитывать в производстве продуктов детского питания.

К одной из распространенных фальсификаций в настоящее время следует отнести замену производителем натуральной концентрированной смеси ароматообразующих соединений ароматизатором, который, в отличие от природного комплекса, всегда представляет собой искусственную смесь ряда химических соединений различного происхождения (натурального или синтетического). Кроме того, распространенной практикой является добавление индивидуальных ключевых и одор-активных веществ синтетического происхождения (например, линалоола) для усиления аромата натурального продукта [2].

Согласно ГОСТам [3, 4], в соки, восстановленные из концентрированных, разрешается добавлять натуральные ароматические вещества, полученные из данного сока или сока фруктов того же наименования. Эти ароматообразующие вещества так же, как и вода, применяемая для восстановления, являются естественными компонентами, поэтому на упаковке их не указывают. У нектаров обязательно должны быть указаны все компоненты, использованные при составлении рецептуры напитка (натуральный сок, сахар, лимонная и/или аскорбиновая кислота и вода). Доля натурального сока должна составлять не менее 25–50 % мас. [5]. В производстве соков и нектаров не разрешено применение продуктов, обозначаемых как «Ароматизатор», независимо от их статуса (натуральные, искусственные или идентичные натуральным). В сокосодержащих фруктовых напитках должно быть не менее 10 % мас. сока. В них разрешено добавлять натуральные и искусственные ароматизаторы, а также красители и химические консерванты [6]. Независимо от своего статуса ароматизаторы не способны восстановить необходимые физико-хими-

ческие и органолептические свойства сока или нектара.

Проблема контроля над выполнением требований ГОСТ усугубляется тем, что методов инструментального определения ароматизаторов в пищевых продуктах в нашей стране нет. В практике зарубежных экспертных организаций и лабораторий при исследовании аромата используется ряд методик, в том числе официальные методы международных организаций (например, Международной организации вина и винограда) по определению некоторых индивидуальных летучих ароматообразующих соединений [7]. Известны способы идентификации и установления аутентичности (подлинности) соков с применением высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии, масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии [2, 8, 9] и других методов, отличающихся сложным аппаратным оформлением и необходимостью высококвалифицированного персонала для его обслуживания. Например, простое разбавление концентрата можно установить методом ВЭЖХ, а по изотопному составу сахаров (метод изотопной масс-спектрометрии) выявляют фальсификацию апельсинового сока [10]. Предлагаемый авторами [2] метод газовой хроматографии с применением масс-селективного детектора предназначен для установления фальсификации пищевых продуктов по присутствию лишь некоторых индивидуальных летучих ароматообразующих соединений.

В связи со сложностью идентификации и установления фальсификации фруктовых соков чрезвычайно важна разработка экспресс- и тест-способов, основанных на количественной оценке органолептических показателей, например, запаха, которая может быть получена с применением сенсорных методов анализа. Принципиальное значение имеет сенсорометрический анализ качества пищевых продуктов [11–15], как экспрессный, точный, воспроизводимый, мобильный, не требующий сложного оборудования.

Аромат фруктов образуется из комплексного смешения множества летучих веществ. Матрица виноградного и яблочного сока очень сложна. Аромат винограда зависит от присутствия в нем эфирных масел (метилантранилат – до 3,8 мг/кг), в которых идентифицированы органические кислоты (уксусная, масляная, валериановая, глиоксалева, лауриновая), эфиры уксусной, капроновой, каприловой, каприновой кислот, спирты и лактоны (этанол, бутанол, н-гексанол, изогексанол, гептанол, октанол, 2-фенилэтанол, ацетилметилкарбинол, фуранеол), альдегиды (2-

гексеналь, бутаналь, ацетоксибутаналь, уксусный и муравьиный альдегиды), углеводороды (пентан, изопентан, 3-метилпентан, гексан, метилциклогексан, о- и п-этилтолуол, мирцен, лимонен и др.), терпены (линалоол, гераниол, вионон, б-терпинеол, нерол) [16]. В состав виноградного сока входят около 330 летучих ароматобразующих соединений. Химический состав многих сортов винограда включает более 80 углеводов, до 50 кислот, более 30 спиртов, 23 альдегида, 18 кетонов, более 10 эфиров, около 10 терпеноидов. Яблочный сок содержит более 100 легколетучих компонентов, среди них углеводороды, карбонильные соединения, спирты, кислоты, эфиры и лактоны (в частности – геравенон в количестве 0,2–1,2 мг/дм³, фенилэтанол – до 5 мг/дм³, гексилацетат – до 3,5 мг/дм³). Большая доля легколетучих веществ приходится на карбоновые и оксикарбоновые кислоты (до 50 г/дм³), этанол (3 г/дм³), оксиметилфурфурол (20 мг/дм³) [17].

Сложность анализа ароматной композиции обусловлена тем, что его составляют в основном легколетучие вещества. Обнаружение и идентификация ароматобразующих компонентов в пищевых продуктах является непрерывным процессом, непосредственно связанным с пределом обнаружения и селективностью современных методов анализа.

Цель исследования – разработка с применением газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос» тест-способа идентификации и установления фальсификации путем добавления искусственного ароматизатора виноградного или виноградно-яблочного сока и разбавления.

Аналитическим сигналом газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос» является многомерная матрица откликов сенсоров, визуализированная в виде «лепестковой» диаграммы – «визуальный отпечаток». В качестве критерия распознавания виноградного или виноградно-яблочного сока и нектара выбрана степень соответствия аналитических сигналов «статического пьезоэлектронного носа», полученных для стандартных образцов и анализируемых проб. Оценка соответствия стандарту принимается при совпадении аналитических сигналов более чем на 80%; «соответствует условно» – при совпадении на 65–80%; «не соответствует» – менее 65 %.

Экспериментальная часть

Изучена сорбция летучих соединений виноградного и яблочно-виноградного сока в статических условиях на пленках сорбентов – модификаторов Ag-электродов пьезокварцевого ре-

зонатора (ПКР) АТ-среза с собственной частотой колебаний 9–10 МГц. Частоту колебаний пластины кварца регистрировали электронно-счетным частотомером ЧЗ-57 и электронно-вычислительным комплексом (преобразователь, компьютер).

Электроды ПКР модифицировали равномерным нанесением микрошприцем растворов сорбентов (концентрация 2,5–10 мг/см³) с последующим статическим испарением свободных растворителей в сушильном шкафу или эксикаторе над слоем осушителя. Для каждого сорбента выбраны оптимальные растворители: этиловый спирт, ацетон, хлороформ, толуол. Условия удаления растворителя из пленки модификатора зависят от свойств сорбента. Оптимальный диапазон термической стабильности 40–50 °С, время термической обработки 20–30 мин. Полноту удаления растворителя подтверждали постоянством частоты колебания пьезосенсора $F_{пл}$.

Модификаторы электродов ПКР выбирали по критерию чувствительности на основе сформированного банка данных (методы пьезокварцевого микровзвешивания, экстракционного концентрирования, газовой хроматографии) [18–22]. В качестве модификаторов электродов изучены полимерные фазы, различающиеся полярностью, а также специфические сорбенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), поливинилпирролидон (ПВП), триоктилфосфин оксид (ТОФО), апиэзон L (ApL), апиэзон N (ApN), тритон X-100 (TX-100), полистирол (ПС), пчелиный воск (ПчВ), пчелиный клей (ПчК), краун-эфир – дициклогексан-18-краун-6 (КрЭ) [23]. Предварительно был обоснован выбор оптимальной массы наносимой пленки-модификатора [24, 25], которая составляет 9–12 мкг.

Пробоподготовка образцов соков заключалась в приготовлении и отборе средней пробы сока в бюкс с притертой полиуретановой пробкой для отбора равновесной газовой фазы. Сок в бюксе выдерживали 10–15 мин. После насыщения газовой фазы парами виноградного или яблочно-виноградного сока через полиуретановую пробку отбирали шприцем постоянный объем равновесной газовой фазы. Установлено, что оптимальный объем равновесной газовой фазы сока составляет 2–5 см³. Потеря массы пленки после 20 циклов сорбции не превышает 0,5 % [23]. Пробу быстро инжектировали в ячейку детектирования. Одновременно фиксировали частоту колебания сенсоров с интервалом 5 с в течение 1–2 мин при регистрации оператором и в виде выходной кривой с дискретностью точек опроса в 1

с при компьютерной регистрации.

Многомерный аналитический сигнал газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос» представлен в виде кинетических «визуальных отпечатков», построенных по средним значениям откликов всех сенсоров по результатам трех параллельных измерений.

Объекты анализа:

- натуральный свежеприготовленный сок винограда столовых сортов «Кардинал» (красная ягода), «Кишмиш» (бело-зеленая ягода), красного винограда «Молдова» (фиолетовая ягода), натуральный свежеприготовленный яблочный сок (сорт «Синап»), натуральный виноградно-яблочный сок (розовый виноград) в объемном соотношении 70:30;

- искусственный ароматизатор «Виноград» (ООО «Теско Пак», Украина);

- соки и нектары российских производителей категорий:

- 100 % восстановленный осветленный виноградный сок – пробы 1–3;

- 100 % восстановленный виноградно-яблочный сок – пробы 4 (для детского питания), 5 и 6;

- виноградный нектар (красный виноград) – проба 7;

- виноградно-яблочные нектары с содержанием сока 50 % – пробы 8–10.

Обсуждение результатов

Выбор оптимальных пленок-модификаторов. Химический состав виноградного и виноградно-яблочного сока сложен, представлен веществами различной природы и полярности (углеводороды, спирты, альдегиды, эфиры, кислоты, терпены и др.). При этом рекомендовать высокоселективный и универсальный сорбент-модификатор для электродов ПКР невозможно. Задача распознавания ароматной композиции виноградного сока решается с применением матрицы сенсоров, содержащей, по меньшей мере 6 пленок сорбентов различных групп полярности.

Большая часть компонентов виноградного аромата относится к полярным соединениям, поэтому нами изучены сенсоры на основе полярных (ПЭГ-2000, ПЭГА, ПВП, ТХ-100, АрL, АрN), а также специфических сорбентов (ТОФО, КрЭ). Малополярные вещества удерживаются неполярными сорбентами (ПС, ПчВ). Прополис по природе и химическому составу нельзя отнести к какой-либо группе сорбентов. Однако, учитывая общность химического состава и происхождение с ПчВ, а также наличие в прополисе аминокис-

лот, белков, углеводов, других соединений и элементов, позволяет охарактеризовать этот сорбент как промежуточный между малополярными и среднеполярными сорбентами [24].

Неотъемлемым компонентом соков и сокодержавных напитков является вода, оказывающая наибольшее мешающее влияние на сигнал масс-чувствительных сенсоров. Выбор оптимальных пленок-модификаторов обусловлен высокой сорбционной способностью некоторых из них (ПЭГ-2000, ПЭГА, ТХ-100) по отношению к парам воды. Пленки на основе данных соединений, сорбируя воду, практически не восстанавливаются, десорбцию необходимо проводить в сушильном шкафу в течение 15–20 мин [23]. Пленки на основе апиэзонов L и N нестабильны, претерпевают таутомерные изменения. Выбраны оптимальные пленки-модификаторы электродов ПКР для различения аромата виноградного сока – ТОФО, ПчВ, ПчК, ПВП, и КрЭ, имеющие стабильный и воспроизводимый сигнал; время полной сорбции легколетучих компонентов виноградного аромата не превышает 30 с, десорбции – 120 с. Для повышения механической устойчивости и чувствительности к виноградному аромату пленок на основе ТОФО и КрЭ применяли смеси ТОФО и ПС, ТОФО и ПчК, а также КрЭ и ПС соответственно в весовых соотношениях 2:1 [23].

Кинетические и количественные параметры сорбции легколетучих соединений виноградного сока. Информативной характеристикой функционирования сенсора в многокомпонентных газовых смесях является хроночастотограмма. График $\Delta F_c = f(\tau)$ фиксирует отклик масс-чувствительных сенсоров во времени и позволяет оценить избирательность, скорость и эффективность взаимодействия компонентов в системе.

Доминирующее влияние на форму хроночастотограммы сенсоров в парах различных проб сока оказывает природа пленки-модификатора и комплекс ароматобразующих веществ, входящих в состав данного сорта винограда. Полученные хроночастотограммы (рис. 1, а) свидетельствуют о различиях кинетических характеристик сорбции легколетучих соединений виноградного сока (столовый красный виноград «Молдова»). Сорбционные процессы на пленках-модификаторах протекают с большой скоростью, в системе не наблюдается самопроизвольной десорбции. Аромат столовых и технических сортов винограда зависит от присутствия терпеноидов, алифатических (C_3-C_8) и ароматических спиртов – бензилового и 2-фенилэтилового и их эфиров, а

также сложных эфиров [16]. Наиболее чувствительны к этим соединениям пленки на основе ТОФО, ПВП и КрЭ. Кроме указанных соединений в состав

ароматобразующих компонентов этих сортов винограда входят углеводороды, которые избирательно сорбируются пленками на основе ТОФО.

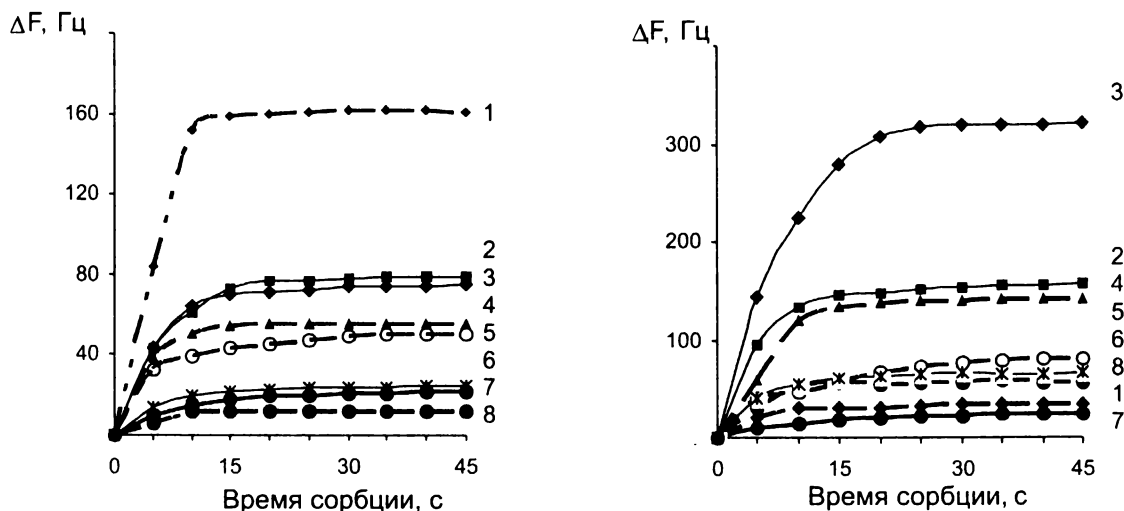


Рис.1. Хроночастотограммы сенсоров на основе смесей ТОФО и ПС (1), КрЭ (2), ПВП (3), ТОФО и ПчК (4), ПчК (5), Ар L (6), ПчВ (7) и Ар N (8) в аромате натурального виноградного сока сортов «Молдова» (а) и «Кишмиш» (б)

Хроночастотограммы сорбции легколетучих соединений в аромате белого винограда сорта «Кишмиш» (рис. 1, б) отличаются высокой эффективностью процессов на большинстве пленок сорбентов, что говорит о другом качественном и количественном составе ароматобразующих соединений в равновесной газовой фазе этого винограда. Большинство сортов столового винограда «Кишмиш» являются гибридами сорта Мускат и других сортов винограда [26]. Легким мускатным ароматом характеризуется и сорт столового винограда «Кардинал». Аромат мускатных сортов определяется присутствием терпеновых спиртов (линалоол, гераниол, нерол, б-терпинеол), алифатических (C_6-C_9) и ароматических спиртов (бензиловый и 2-фенилэтанол) и их эфиров [16], заметно усиливающих аромат винограда. Пленки на основе ПВП, а также ТОФО+ПС и КрЭ наиболее чувствительны к аромату данного виноградного сока. Пленки на основе ПчК и ПчВ характеризуются минимальной чувствительностью к легколетучим соединениям сока. Сорбция длится более 60 с на всех пленках-модификаторах.

Таким образом, возможно различие соков, полученных из различных сортов винограда, что может быть применено при идентификации виноградных вин. На основании кинетических и количественных параметров сорбционного взаимодействия в системах с легколетучими веществами виноградного сока рекомендованы 6 сорбентов различной полярности и структуры для модифицирования электродов ПКР и формирования матрицы газоанализатора «пьезоэлектронный нос».

Анализ аромата виноградного сока предполагает несколько критериев оптимизации условий функционирования матрицы сенсоров, в том числе количество откликов каждого сенсора и их расположение в суммарной матрице сигналов.

В качестве проб-стандартов выбраны свежеприготовленный виноградный сок разных сортов, яблочный сок, виноградно-яблочный сок (розовый виноград) и искусственный ароматизатор «Виноград». Полученные ароматограммы приняты за стандарты для установления фальсификации сока добавлением искусственного ароматизатора (рис. 2).

«Визуальный отпечаток» аромата винограда сорта «Кишмиш» отличается от «визуальных отпечатков» аромата других сортов столового винограда большими значениями аналитического сигнала «электронного носа» и как следствие более широкими «лепестками» в тимплете (рис. 2, а). «Визуальный отпечаток» столового красного винограда «Кардинал» (рис. 2, б) практически совпадает с «визуальным отпечатком» аромата сорта «Кишмиш». Различие наблюдается в количественном составе терпеноидных соединений, органических кислот, спиртов и эфиров: мускатный аромат винограда «Кишмиш» выражен в два раза ярче, чем аромат винограда «Кардинал». Аромат винограда столового сорта «Молдова» отличается от аромата «Кардинала» и «Кишмиш» по качественному составу (предположительно, большое содержание кислородсодержащих углеводов); это отражается на виде «визуального отпечатка».

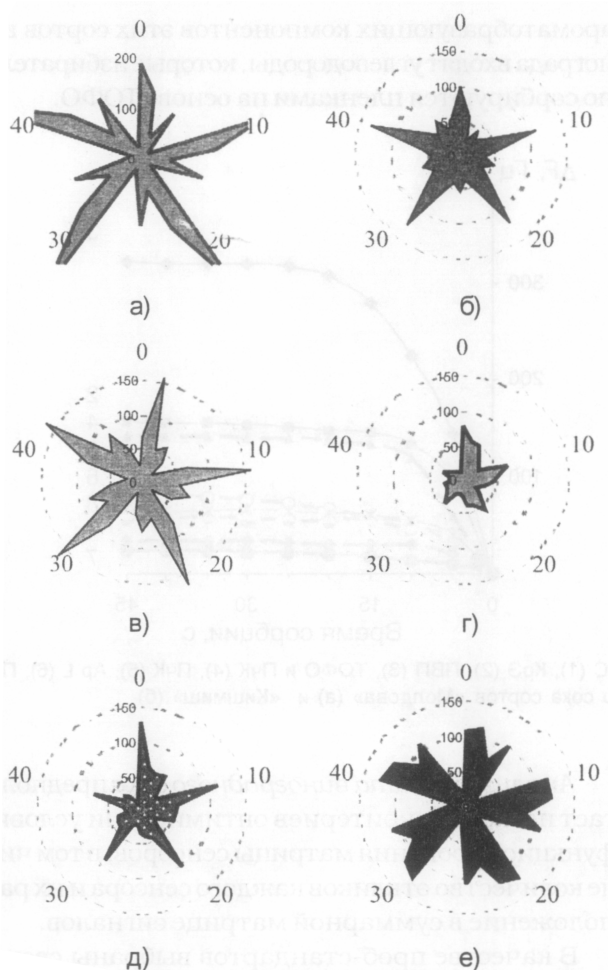


Рис. 2. виноград «Кишмиш», белозеленая ягода (а), виноград «Кардинал», красная ягода (б), виноград «Молдова», фиолетовая ягода (в), яблочный сок (г), виноградно-яблочный сок (виноград «Кардинал») (д), искусственный ароматизатор «Виноград» (е)

Правильный выбор набора сенсоров и алгоритмов регистрации и формирования суммарного аналитического сигнала позволил установить тонкие отличия в аромате сока различных сортов винограда.

«Визуальный отпечаток» аромата смешанно-виноградно-яблочного сока (рис. 2, д) представляет собой наложение «отпечатков» двух ароматов (рис. 2, б, г). Ароматобразующие вещества яблочного сока сорбируются в первые 15 с и практически не удерживаются поверхностью пленкомодификаторов, легколетучие соединения виноградно-аромата, напротив, характеризуются затяжной сорбцией в течение более чем 60 с на всех сенсорах газоанализатора (рис. 2, д).

С целью установления фальсификации сока или нектара на основе винограда полярным стандартом для сопоставления является «визуальный отпечаток» искусственного ароматизатора «Виноград», который имеет иную геометрию

(рис. 2, е). Это свидетельствует о присутствии в равновесной газовой фазе ароматизатора веществ, нехарактерных для природного концентрата ароматобразующих компонентов.

Изучено влияние матричного эффекта виноградно-яблочного сока на суммарный аналитический сигнал. Исследуемая матрица 6 сенсоров способна распознавать искусственный ароматизатор «Виноград», если его содержание в пробе превышает рекомендуемые концентрации (1 см³ на 1 дм³ напитка). При введении в пробу виноградно-яблочного сока разных сортов винограда искусственного ароматизатора в пределах рекомендуемых концентраций геометрия тимплета сохраняется, при этом пропорционально увеличивается площадь «визуального отпечатка» (рис. 3).

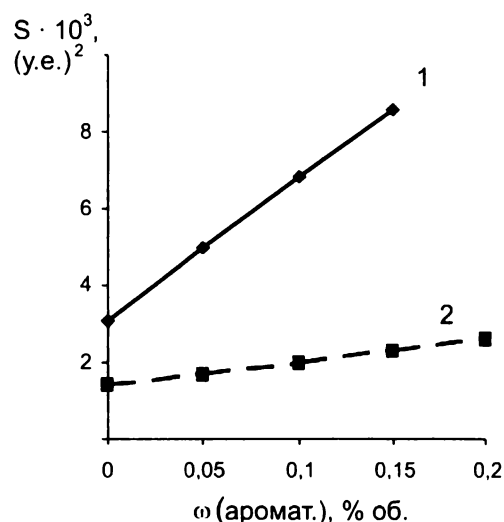


Рис. 3. Зависимость площади «визуального отпечатка» от объемной доли добавленного ароматизатора в натуральный виноградный сок сортов «Саграйон» (1) и «Кишмиш белый овальный» (2)

В идентичных условиях проведено тестирование различных образцов виноградно-яблочного сока и нектара, приобретенных в розничной сети, с применением газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос». «Визуальные отпечатки» равновесных газовых фаз проб представлены на рис. 4.

Сопоставление полученных «визуальных отпечатков» для анализируемых проб с «визуальными отпечатками» стандартов проводили с применением компьютерной программы (язык программирования Delphi). Результаты анализа представлены в таблице.

Полученные результаты позволяют сделать выводы:

1. Восстановленные виноградные и виноградно-яблочные соки имеют аромат, который выражен сильнее аромата нектаров (суммарный отклик

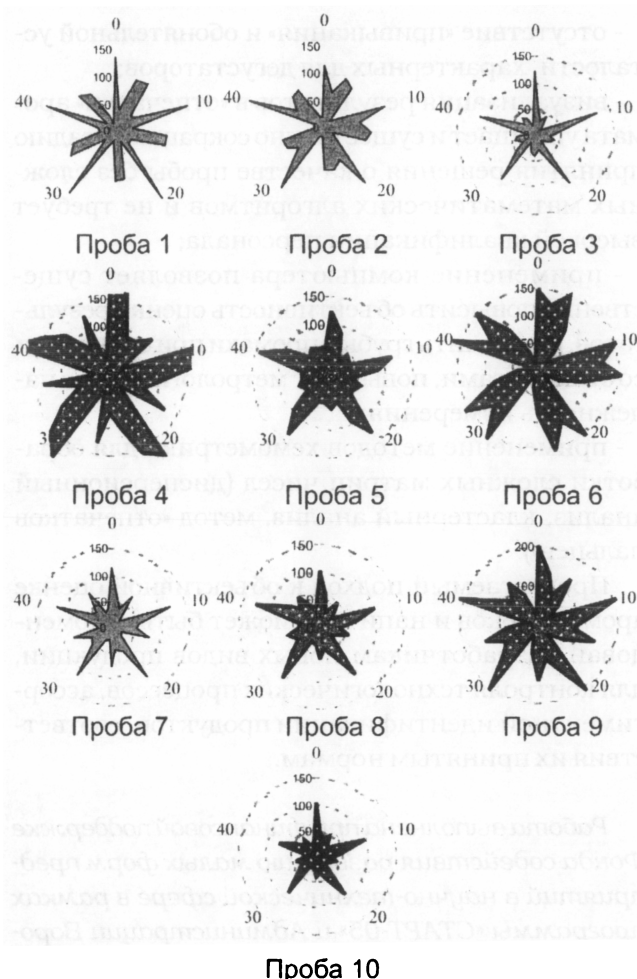


Рис.4. «Визуальные отпечатки» ароматов 100 % восстановленного виноградного (пробы 1–3), виноградно-яблочного (пробы 4–6) сока и виноградного (проба 7) и виноградно-яблочного (пробы 8–10) нектара

«статического пьезоэлектронного носа» в аромате нектара не превышает 100 Гц), т.к. в состав нектара входит натуральный виноградный сок с

массовой долей не более 50 %. Исключение составляет аромат пробы 10, что нехарактерно для нектара.

2. По «визуальным отпечаткам» проб 3 и 9 установлено отсутствие ароматизатора и соответствие натуральному виноградному соку, изготовленного преимущественно из сортов красного винограда (соответствие стандартам 2, б).

3. При анализе проб 100 %-го восстановленного виноградно-яблочного сока и виноградно-яблочного нектара можно выделить, по меньшей мере 3 образца (пробы 4, 6 и 10), содержащих искусственный ароматизатор. В данных пробах присутствуют вещества, которых нет в исходном сырье, либо ароматобразующие соединения присутствуют в концентрациях, нехарактерных для подлинного виноградного сока. Вероятно, при производстве сока для усиления аромата натурального продукта добавлено сырье, содержащее ароматизатор «Виноград» в больших, чем рекомендовано ТУ, концентрациях.

4. «Визуальные отпечатки» проб 8 и 9 характеризуются высокой степенью соответствия друг другу. Однако изменение аналитического сигнала сенсора в равновесной газовой фазе пробы 8 соответствует сорбции летучих компонентов искусственного ароматизатора. Для натуральных соков характерно постоянство (виноградный аромат) или затухание (виноградно-яблочный аромат) сигнала сенсоров во времени (рис. 2). «Визуальные отпечатки» ароматов проб 3, 7 и 9 подтверждают наличие в них натурального сока.

5. Пробы 1, 2 и 8 условно соответствуют выбранным стандартам, что объясняется порчей сока и увеличением содержания легколетучих кислот

Таблица
Результаты анализа сока и нектара на основе винограда и винограда и яблока

Проба	№ пробы	Результаты анализа	
		Соответствие стандарту «виноградный сок» или «виноградно-яблочный сок»	Соответствие стандарту «искусственный ароматизатор»
На основе винограда	1	± (соответствует условно)	±
	2	± (соответствует условно)	±
	3	соответствует стандарту	не соответствует
	7	соответствует стандарту	не соответствует
На основе винограда и яблока	4	не соответствует	соответствует
	5	соответствует	не соответствует
	6	не соответствует	соответствует
	8	± (соответствует условно)	±
	9	соответствует	не соответствует
	10	не соответствует	соответствует

либо восстановление сока или нектара проводилось с усилением аромата винограда незначительной добавкой искусственного ароматизатора.

6. Для производства виноградного сока фальсификация продукта добавлением искусственного ароматизатора менее характерна, чем при изготовлении смешанных соков и нектаров. Очевидно, основным сырьем в производстве смешанных соков является яблочный концентрат, а восстановление виноградного аромата производится введением искусственных ароматизаторов.

Таким образом, показана принципиальная возможность экспрессной оценки проб виноградного и виноградно-яблочного сока и нектара по аромату с целью установления грубой фальсификации путем добавления искусственных ароматизаторов и разбавления с применением газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос».

Достоинства предлагаемого способа:

- быстрота определения (время анализа не более 10 мин, включая регенерацию сенсоров газоанализатора);
- производительность – 6–8 анализов/час;
- простота обработки сигналов отдельных сенсоров и формирования аналитического сигнала матрицы;
- высокая «продолжительность жизни» пленки без обновления (60–80 циклов сорбции/десорбции);

- отсутствие «привыкания» и обонятельной усталости, характерных для дегустаторов;

- визуализация результатов в «отпечатки» аромата упрощает и существенно сокращает стадию принятия решения о качестве пробы без сложных математических алгоритмов и не требует высокой квалификации персонала;

- применение компьютера позволяет существенно повысить объективность оценки результатов, исключить грубые промахи при сравнении со стандартами, повышает метрологическую надежность измерения;

- применение методов хемометрики для обработки сложных матриц чисел (дисперсионный анализ, кластерный анализ, метод «отпечатков пальцев»).

Предлагаемый подход к объективной оценке аромата соков и напитков может быть рекомендован разработчикам новых видов продукции, для контроля технологических процессов, ассортиментной идентификации продуктов, соответствия их принятым нормам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «СТАРТ-05» и Администрации Воронежской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шатнюк Л. Обогащение безалкогольных напитков, соков, сиропов и порошкообразных концентратов микронутриентами: гигиенические и технологические аспекты/ Л.Шатнюк, В.Спиричев //Индустрия напитков. 2003. № 4. С. 34 –37.
2. Пивоваров Ю.В. Контроль использования ароматизаторов в пищевой продукции/ Ю.В.Пивоваров, Е.В.Иванова, В.А.Зенин// РИА «Стандарты и качество». 2005. Электронный ресурс: <http://www.stq.ru/rasite/index>.
3. ГОСТ Р 52186-2003. Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2004.
4. Колеснов А. Стандартизация соковой отрасли// Индустрия напитков. 2004. № 6. С. 44–49.
5. ГОСТ Р 52187-2003. Консервы. Нектары фруктовые. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2004.
6. ГОСТ Р 52188-2003. Консервы. Напитки сокосодержащие фруктовые. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2004.
7. Сборник международных методов анализа спиртных напитков, спиртов, водок и ароматической фракции напитков/ Под ред. Н.Г.Саришвили, Л.М.Оганесянца. М.: Пищепромиздат, 2001. 332 с.
8. Экспертиза методом изотопной масс-спектрометрии: первые результаты анализа воды. Электронный ресурс: <http://www.textronika.com/aplicate/isotop/borjomi.html>.
9. Жидкостная хроматография. Электронный ресурс: <http://www.textronika.com./chromat/chromat.htm>.
10. Апельсиновый сок – настоящий или фальсифицированный? Масс-спектрометрия стабильных изотопов на службе потребителя. Электронный ресурс: <http://www.textronika.com>.
11. Cao Zh. Minicking the ol factory system by a thickness-shear-mode acoustic sensor array /Zh.Cao, D.Xu, Jian-Hui Jiang, Ji-Hong Wang, H.Lin, Cheng-Jiang Xu, Xiao-Bing Zhang, Ru-Qin. Yu//Anal. Chim. Acta. 1997. V.335, №1–2. P.117–125.
12. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов/ Ю.Г.Власов, Ю.Е.Ермоленко, А.В.Легин, Ю.Г.Мурзина// Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 5. С. 542–546.
13. Легин А.В. Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для контроля качества фруктовых со-

- ков и напитков/ А.В.Легин, А.М.Рудницкая, С.М.Макарычев-Михайлов// Сенсор. 2002. №1.С.2–4.
14. Коренман Я.И. Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров / Я.И.Коренман, Т.А.Кучменко// Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 4. С. 34–42.
15. Kuchmenko T.A. What coffee do we drink? Test-analysis of coffee fragrance/ Т.А.Kuchmenko, N.V.Maslova, Y.I.Korenman// Ecological Congress (USA). 2002. V. 6, № 1. P. 15–18.
16. Родопуло А. Ароматобразующие вещества винограда и виноградного сока// Виноделие и виноградарство. 1987. № 4. С. 53–55.
17. Роте М. Аромат хлеба. М.: Пищевая пром-ть, 1978. 238 с.
18. Пецев Н. Справочник по газовой хроматографии/ Н.Пецев, Н.Коцев. М.: Мир, 1987. 264 с.
19. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
20. Rajakovic Lj. Mogucnost primene akusticnih senzora za detekciju eksploziva i njihovih komponenti/ Lj.Rajakovic, B.Cavic-Vlasak// Nauc. Tehn. Preg. 1992. V.42, №2. P.3–8.
21. Коренман Я.И. Экстракционное концентрирование анилина и фенольных соединений для анализа водных сред/ Я.И.Коренман, М.К.Дроздова, Р.П.Лисицкая и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т.3, № 3. С.231–236.
22. Торгов В.Г. Алифатические Р- и N-оксиды как эффективные экстрагенты для концентрирования фенола/ В.Г.Торгов, М.К.Дроздова, И.В.Николаева и др.// Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, № 6. С. 618–623.
23. Кучменко Т.А., Применение пьезосенсоров для анализа апельсинового сока / Т.А.Кучменко, Р.П.Лисицкая, Я.И.Коренман и др.// Сенсор. 2004. № 1. С. 46–52.
24. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе. Дис...дра. хим. наук. Воронеж, 2003. 473 с.
25. Кучменко Т.А. Микровзвешивание паров анилина на пленках алкилоксидов в статических условиях / Т.А.Кучменко, Р.П.Лисицкая //Сенсор. 2002. № 3. С 35–40.
26. Трошин Л.П. Сорты винограда юга России/ Л.П.Трошин, П.П.Радчевский, А.И.Мисливский. Краснодар: РИЦ «Вольные мастера», 2001. 192 с.

* * * * *

ANALYSIS OF GRAPE-APPLE JUICE AND NECTAR WITH USE GASANALYZER «STATISTICAL PIEZOELECTRONIC NOSE»

T.A.Kuchmenko, R.P.Lisitskaya, O.S.Bobrova, N.N.Acst

The sorption steams of the aromaform connections of grape and grape-apple juice on the films – the modifiers electrodes of the electrodes of piezoelectric quartz crystal sensor was studied. The conditions for the analysis of juice with the application of a gasanalyzer «piezoelectronic nose» were optimized. Under the identical conditions testing the aroma of different models of grape and grape-apple juice, nectar by the developed method for the purpose of express identification or establishment of the falsification of products by the addition of artificial aromatizator, by dilution was carried.

Keywords: analysis, juices, falsification, «electronic nose», piezosensors.